

CERTIFIED COPY OF PRIORITY DOCUMENT

Application Date: 2003 06 23

Application Number: 03 1 39607.0

Application Type: Invention

Title: Stacked-Type Lithium-ion Rechargeable Battery

Applicant: BYD LTD.

Inventors: Xi Shen and Chuanfu Wang

People's Republic of China

Commissioner of the State Intellectual

Property Office (signed) Wang Jingchuan

January 5, 2004

证 明

本证明之附件是向本局提交的下列专利申请副本

申 请 日： 2003 06 23

申 请 号： 03 1 39607.0

申 请 类 别： 发明

发明创造名称： 层叠式锂离子二次电池

申 请 人： 比亚迪股份有限公司

发明人或设计人： 沈晞； 王传福

中华人民共和国
国家知识产权局局长

王 景 川

2004 年 1 月 5 日

权 利 要 求 书

1、一种层叠式锂离子二次电池，包括在金属基板上涂敷能镶嵌和脱嵌锂离子活性物质所形成的负极、在金属基板上涂敷能镶嵌和脱嵌锂离子活性物质所形成的正极、隔膜以及非水电解液，收纳于电池外壳中，其特征在于：

正极、隔膜与负极依次以平板层叠放置形成由数组正、负电极对组成的层叠式极芯，极芯由夹紧具固定收纳于电池外壳中；

由正、负电极的金属基板所延伸出来的细颈部为正、负极的集流体，经反向层叠放置使正、负极的集流体分别位于极芯两端；

极芯两端各包括一集电部件，该集电部件包括连接块、夹片及连接片，夹片是沿极片重叠方向将电池的正、负电极集流体夹紧在连接块侧壁上并通过连接片与电池极柱相连导通。

2、根据权利要求1所述的层叠式锂离子二次电池，其特征在于：所述的夹紧具为上下端开口的盒式结构，通过单侧边螺钉紧固方式夹紧极芯。

3、根据权利要求2所述的层叠式锂离子二次电池，其特征在于：所述的夹紧具两端均有突出部位，其突出高度与夹紧具侧壁高度之和等于电池高度减去其上下盖板厚度。

4、根据权利要求2或3所述的层叠式锂离子二次电池，其特征在于：所述的夹紧具由不锈钢板或铜板或铝板材材质制成，外侧壁打有凹印痕。

5、根据权利要求1所述的层叠式锂离子二次电池，其特征在于：所述的隔膜为单边开口袋式隔膜套，层叠排布的正、负极极片至少其中之一极的极片插入该袋式隔膜套中并形成层叠式极芯。

6、根据权利要求1所述的层叠式锂离子二次电池，其特征在于：所述的正、负电极集流体、连接块、夹片、连接片与电池极柱之间是通过螺钉紧固或铆钉铆合或螺钉紧固加焊接或铆钉铆合加焊接的方式连接为一体。

7、根据权利要求1所述的层叠式锂离子二次电池，其特征在于：

所述的连接片是由多层金属箔重叠而成的软性连接片。

8、一种层叠式锂离子二次电池，包括在金属基板上涂敷能镶嵌和脱嵌锂离子活性物质所形成的负极、在金属基板上涂敷能镶嵌和脱嵌锂离子活性物质所形成的正极、隔膜以及非水电解液，收纳于电池外壳中，其特征在于：

正极、隔膜与负极依次以平板层叠放置形成由数组正、负电极对组成的层叠式极芯，极芯由夹紧具固定收纳于电池外壳中；

由正、负电极的金属基板所延伸出来的细颈部为正、负极的集流体，经反向层叠放置使正、负极的集流体分别位于极芯两端；

在正极或负极的集流体中设有一段电阻较大的区域 A，使某一正、负电极对的集流体在通过设定的较大电流值时因该区域电阻受热过度自动熔断，或者降低由正、负电极对在短路所产生的电流。

9、根据权利要求 8 所述的层叠式锂离子二次电池，其特征在于：所述的区域 A 的横截面小于该集流体中其它区域的横截面。

10、根据权利要求 9 所述的层叠式锂离子二次电池，其特征在于：以缺口方式形成区域 A 的横截面变小。

11、根据权利要求 8 所述的层叠式锂离子二次电池，其特征在于：所述的区域 A 涂布化学物质涂层，该涂层为高温下可与集流体材料发生化学反应的使该区域 A 的电阻增大的试剂。

12、根据权利要求 11 所述的层叠式锂离子二次电池，其特征在于：所述的化学物质涂层为 MnO_2 、 Co_2O_3 、 Co_3O_4 和 LiCO_3 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 、 NiNO_2 、 Cr_2O_3 、 Li_2MnO_4 、 LiCrO_4 、 Li_2FeO_4 、 Fe_3O_4 、 $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 LiNO_3 、苯酚、乙二酸锂、苯醌、己二酮、邻苯二甲酸酐、乙二酸酐、氧化吡啶、8-羟基喹啉、六次甲基四胺、苯胺、邻硝基苯胺、对硝基苯胺、对硝基苯酚其中一种或几种。

13、根据权利要求 8 或 9 或 11 所述的层叠式锂离子二次电池，其特征在于：所述的区域 A 表面覆盖耐高温胶布。

14、一种层叠式锂离子二次电池，包括在金属基板上涂敷能镶嵌和脱嵌锂离子活性物质所形成的负极、在金属基板上涂敷能镶嵌和脱嵌锂离子活性物质所形成的正极、隔膜以及非水电解液，收纳于电池外壳中，其特征在于：

正极、隔膜与负极依次以平板层叠放置形成由数组正、负电极对

组成的层叠式极芯，极芯由夹紧具固定收纳于电池外壳中；

由正、负电极的金属基板所延伸出来的细颈部为正、负极的集流体，经反向层叠放置使正、负极的集流体分别位于极芯两端；

在正极或负极的集流体中设有一段 PTC 区域 B，使某一正、负电极对的集流体在短路时在所产生的高温致该区域电阻倍增而降低电流，温度降低后，集流体可继续工作。

15、根据权利要求 1、8 或 14 所述的层叠式锂离子二次电池，其特征在于：所述正极活性物质选自通式为： $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ （其中， $0.9 \leq x \leq 1.1$ ， $0 \leq y \leq 1.0$ ）、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{B}_y\text{O}_2$ （其中，B 为过渡金属， $0.9 \leq x \leq 1.1$ ， $0 \leq y \leq 1.0$ ）的锂与过渡金属的层状复合氧化物。

16、根据权利要求 1、8 或 14 所述的层叠式锂离子二次电池，其特征在于：所述负极活性物质选自为天然石墨、人造石墨、中间相碳微球、中间相碳纤维，属于能够使锂离子反复嵌入和脱嵌的石墨化碳系材料。

17、根据权利要求 1、8 或 14 所述的层叠式锂离子二次电池，其特征在于：所述电解液为含有锂盐的链状酸酯和环状酸酯的混合溶液，其中锂盐包括高氯酸锂、六氟磷酸锂、四氟硼酸锂、氯铝酸锂、卤化锂、氟烷基氟氧磷酸锂及氟烷基磺酸锂之一或其混合物；链状酸酯包括碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、碳酸乙丙酯、碳酸二苯酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、丙酸乙酯、二甲氧基乙烷、二乙氧基乙烷以及其它含氟、含硫或含不饱和键的链状有机酯类其中之一或其混合物；环状酸酯包括碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸亚乙烯酯、 γ -丁内酯、磺内酯以及其它含氟、含硫或含不饱和键的环状有机酯类其中之一或其混合物。

说明书

层叠式锂离子二次电池

【技术领域】

本发明涉及一种锂离子二次电池，更具体地说是涉及一种大容量的高安全性能层叠式锂离子二次电池。

【背景技术】

近年来，随着各种便携式电子产品的广泛使用，作为这些产品的驱动电源，锂离子二次电池因具有如电压高、比能量大、自放电小以及无记忆效应等优越的性能而被广泛使用。但是当由于某种原因电池发生了内部短路，就存在内部电流上升，电池内压升高，引起电池爆炸或起火的危险发生。

中国专利 96197204.1 公开了一种使用 PTC 器件的电池，PTC 器件在正常充电时电阻较小，当电池在短路时，通过 PTC 器件的电流很大，使 PTC 器件在短时间内温度急剧升高，到一定温度时，PTC 器件的电阻突然增大，此时电路接近于断路状态，当 PTC 器件温度将下来以后，PTC 器件又恢复到低电阻状态，电路又可导通，使用 PTC 器件可以使电池在外部短路时断开，并可耐多次短路电流的冲击。

中国专利 98801710.5 公开了一种提供一种防爆型非水电解质二次电池，其具有在过充电时安全可靠地切断电池内的电连接，同时在正常使用或高温下保管之际不动作的通电切断装置。电池构成为，在封口部上设置相互间机械地并电地结合的上下一对阀板（1、2），当电池壳体的内压力超过规定值时，上下一对阀板（1、2）间的机械结合断裂而切断通电，并且设定成使前述上下一对网 / 阀板（1、2）间的机械结合断裂的断裂压力，随着电池的空间体积占有率的增加而降低。

中国专利 99121937.6 公开了一种二次电池的安全装置，其特征在于：在存放有电极部和液体电解质的外壳上端开口处，通过密封垫板自下而上依次层叠具有安全阀的极板和盖罩，将极板和盖罩电连接的

电流断路器设在上述极板和盖罩之间,该电流断路器由于极板的可变部分的上升动作而受到压力被剪断,可以确保对电池的异常动作或爆炸的安全性。

中国专利 01252383.6 公开了一种防爆锂离子电池,其中,电池盖和/或电池盖上设防爆安全阀。当电池发生短路,内部能量急剧放出时,电池内部气压增大。当内部压力达到防爆安全阀的承压极限时,防爆安全阀开启,排出高压气体,降低电池内的压力,从而达到防止电池爆炸的目的。

以上所公开的专利技术中,虽然可以在一定程度上提高电池的安全性,但是也存在一定的不足:

(1) 结构复杂,成本较高,在电池或电池组中占用空间较大,影响电池的容量;

(2) 在电池短路发生以后,采取了安全措施,但是同时发生短路的电池就被损坏,不能直接继续使用。

此外,以上所公开的专利技术中,电极组通常是由正极片、隔膜、负极片叠置后以卷绕方式形成电池极组芯,制造成圆柱形或方形的锂离子二次电池通常为小容量电池;但电动汽车、电动自行车、通讯程控交换机、航空航天飞行器电源以及工业和家用贮能体系等大型设备驱动电源通常由若干大容量的电池串联为电池组使用,而对于这类大容量电池来说,其安全性能要求高,如采用卷绕式结构,其极片长达十几米甚至几十米,卷绕难度极高。而且,该结构散热面积小,不利于电池内部热量的排散,影响了电池的高倍率放电特性。故在经常需要以较大电流充放电的场合中也不宜采用卷绕式结构的电池。

此外,与其它二次电池相比,锂离子电池的内阻较高,因此在高倍率放电时电压急剧下降,放电时间大大缩短,电池容量大幅降低。而常规电极的低通导能力是造成锂离子二次电池内阻偏高的主要原因之一。目前,大多数商品锂离子二次电池均采用单个或多个极耳(也称为集流体)作为电流引出方式,但是这样电流的导出和引入局限在有限的几个焊接点上,通导能力较低,且电池充放电过程中的电流分布不够均匀。因此,高容量、高倍率放电特性和循环特性优良的动力电池不易采用此种电流引出方式。

更为重要的是在大容量电池设计中，如动力电池，其安全性能是必须考虑的首要因素。在常见的锂离子二次电池中，用作电流引出的极耳是以焊接方式连接到正负极盖板上。电池在跌落、振荡过程中，极芯极易发生窜动，致使正负极片发生形变，造成电池内部短路。同时，受力部位集中在极耳的焊接点上，易使焊点脱落，从而引发一系列安全问题。因此，必须在设计上采取有效的措施以杜绝此类安全隐患。

【发明内容】

本发明的目的在于改进现有技术中锂离子二次电池极芯发生窜动，致使正负极片发生形变，造成电池内部短路以及集流体的焊接点脱落而引发一系列安全问题，从而提供一种高安全性能的层叠式锂离子二次电池；

本发明的进一步目的在于改进层叠式锂离子二次电池的正、负极的集流体结构，使电池受短路等破坏仅局限于发生某一正、负电极对的集流体上，对其他正、负电极对无影响，该电池可继续直接使用，而电池容量没有太大变化。

本发明的目的是通过以下技术方案实现的：

一种层叠式锂离子二次电池，包括在金属基板上涂敷能镶嵌和脱嵌锂离子活性物质所形成的负极、在金属基板上涂敷能镶嵌和脱嵌锂离子活性物质所形成的正极、隔膜以及非水电解液，收纳于电池外壳中，其中：

正极、隔膜与负极依次以平板层叠放置形成由数组正、负电极对组成的层叠式极芯，极芯由夹紧具固定收纳于电池外壳中；

由正、负电极的金属基板所延伸出来的细颈部为正、负极的集流体，经反向层叠放置使正、负极的集流体分别位于极芯两端；

极芯两端各包括一集电部件，该集电部件包括连接块、夹片及连接片，夹片是沿极片重叠方向将电池的正、负电极集流体夹紧在连接块侧壁上并通过连接片与电池极柱相连导通。

所述的夹紧具为上下端开口的盒式结构，通过单侧边螺钉紧固方式夹紧极芯。

所述的夹紧具进一步改进为两端均有突出部位，突出高度与夹紧具侧壁高度之和等于电池高度减去其上下盖板厚度。

所述的夹紧具还可以进一步改进为由不锈钢板或铜板或铝板材制成，外侧壁打有凹印痕。

所述的隔膜进一步改进为单边开口袋式隔膜套，层叠排布的正、负极极片至少其中之一极的极片插入该袋式隔膜套中并形成层叠式极芯。

所述的正、负极集流体、连接块、夹片、连接片与电池极柱之间是通过螺钉紧固或铆钉铆合或螺钉紧固加焊接或铆钉铆合加焊接的方式连接为一体。

所述的连接片进一步改进为由多层金属箔重叠而成的软性连接片。

本发明的技术方案还应当改进以下：

一种层叠式锂离子二次电池，包括在金属基板上涂敷能镶嵌和脱嵌锂离子活性物质所形成的负极、在金属基板上涂敷能镶嵌和脱嵌锂离子活性物质所形成的正极、隔膜以及非水电解液，收纳于电池外壳中，其中：

正极、隔膜与负极依次以平板层叠放置形成由数组正、负电极对组成的层叠式极芯，极芯由夹紧具固定收纳于电池外壳中；

由正、负电极的金属基板所延伸出来的细颈部为正、负极的集流体，经反向层叠放置使正、负极的集流体分别位于极芯两端；

在正极或负极的集流体中设有一段电阻较大的区域 A，使某一正、负电极对的集流体在通过设定的较大电流值时因该区域电阻受热过度自动熔断，或者降低由正、负电极对在短路所产生的电流。

所述的区域 A 的横截面应当小于该集流体中其它区域的横截面，其可以以缺口方式形成区域 A 的横截面变小。

所述的区域 A 还可以涂布化学物质涂层，该涂层为高温下可与集流体材料发生化学反应的使该区域 A 的电阻增大的试剂。

所述的化学物质涂层为 MnO_2 、 Co_2O_3 、 Co_3O_4 和 LiCO_3 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 、 NiNO_2 、 Cr_2O_3 、 Li_2MnO_4 、 LiCrO_4 、 Li_2FeO_4 、 Fe_3O_4 、 $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 LiNO_3 、苯酚、乙二酸锂、苯醌、乙二酮、邻苯二甲酸酐、乙二酸酐、氧化吡啶、8-羟基喹啉、六次甲基四胺、苯胺、邻硝基苯胺、对硝基苯胺、对硝基苯酚其中一种或几种。

所述的区域 A 亦可以表面覆盖耐高温胶布以减少该区域的热量散失。

本发明的技术方案还应当改进以下：

一种层叠式锂离子二次电池，包括在金属基板上涂敷能镶嵌和脱嵌锂离子活性物质所形成的负极、在金属基板上涂敷能镶嵌和脱嵌锂离子活性物质所形成的正极、隔膜以及非水电解液，收纳于电池外壳中，其中：

正极、隔膜与负极依次以平板层叠放置形成由数组正、负电极对组成的层叠式极芯，极芯由夹紧具固定收纳于电池外壳中；

由正、负电极的金属基板所延伸出来的细颈部为正、负极的集流体，经反向层叠放置使正、负极的集流体分别位于极芯两端；

在正极或负极的集流体中设有一段 PTC 区域 B，使某一正、负电极对的集流体在短路时在所产生的高温致该区域电阻倍增而降低电流，温度降低后，集流体可继续工作。

在上述所涉及的层叠式锂离子二次电池中，其它组成部分进一步改进如下，其中：

所述的正极含有一种锂与过渡金属的层状复合氧化物的活性物质，可以与锂离子进行可逆的反应。此类活性物质材料的实例包括：选自通式为： $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ （其中， $0.9 \leq x \leq 1.1$ ， $0 \leq y \leq 1.0$ ）、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{B}_y\text{O}_2$ （其中，B 为过渡金属， $0.9 \leq x \leq 1.1$ ， $0 \leq y \leq 1.0$ ）的锂与过渡金属的层状复合氧化物。

所述的负极含有一种能够使锂离子反复嵌入和脱嵌的石墨化碳系材料作为活性物质。此类活性物质材料的实例包括：选自为天然石墨、人造石墨、中间相碳微球、中间相碳纤维。

所述的电解液为含有锂盐的链状酸酯和环状酸酯的混合溶液，其中锂盐包括高氯酸锂、六氟磷酸锂、四氟硼酸锂、氯铝酸锂、卤化锂、氟烷基氟氧磷酸锂及氟烷基磺酸锂之一或其混合物；链状酸酯包括碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、碳酸乙丙酯、碳酸二苯酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、丙酸乙酯、二甲氧基乙烷、二乙氧基乙烷以及其它含氟、含硫或含不饱和键的链状有机酯类其中之一或其混合物；环状酸酯包括碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸亚乙烯酯、 γ -丁内酯、磺内酯以及其它含氟、含硫或含不饱和键的环状有机酯类其中之一或其

混合物。

本发明层叠式锂离子二次电池的优点在于：

1) 该电池内阻较低，具有优良的高倍率放电性能，大电流放电时的温度上升也不明显，同时安全性能良好。此种结构制作的电池，适用于高容量、高功率输出的应用场合，尤其适用于汽车用动力电池；

2) 该电池内部发生短路时，该集流体的结构可以阻止电池内部电流升高，从而大大提高电池的安全性能；

3) 电池内部发生短路后，该电池可直接继续使用，而电池容量没有太大变化。

【附图说明】

图 1 为本发明层叠式锂离子二次电池的结构示意图。

图 2 为本发明层叠式锂离子二次电池的电池极片示意图。

图 3 为本发明层叠式锂离子二次电池的夹紧具结构图。

图 4 为本发明层叠式锂离子二次电池的极芯体与电池壳及电池盖板的配合示意图。

图 5 为本发明层叠式锂离子二次电池含区域 A 的极片示意图。

【具体实施方式】

下面将对本发明层叠式锂离子二次电池进行详细说明。

【实施例 1】

标号的说明如下：

1	层叠式电池极芯	2	夹紧具
3	电池壳	4, 4'	连接片
5, 5'	连接块	6, 6'	夹片
7, 7'	隔圈	8, 8'	电池盖板
9	袋式隔膜套	10	极片
11	电极集流体	12	突出部位
13, 13'	极柱		

请参考图 1，本发明层叠式锂离子二次电池，其包括一层叠式电池极芯 1，一夹紧具 2，一电池壳 3，上下端各一连接片 4，4'，各

一连接块 5, 5', 各一夹片 6, 6', 各一隔圈 7, 7', 各一电池盖板 8, 8', 各一极柱 13, 13'。

请参考图 2, 本发明层叠式锂离子二次电池通过袋式隔膜套 9 形成层叠式电池极芯 1, 即通过将正、负极片 10 至少其中之一极插入袋式隔膜套 9 中并层叠放置。这样就可以将原本很长的极片分成若干个小片, 从而大大降低电池装配难度。该袋式隔膜套 9 是通过高温熔接隔膜周边方式形成单边开口袋式结构的。极片 10 由开口边插入, 电极集流体 11 露在外面, 袋式隔膜套 9 的其它周边熔接牢固, 完全地隔离了电池正、负极片 10。因此, 袋式隔膜套 9 的优越性在于: (1) 生产工艺简单易行; (2) 可以有效地防止电池内部短路, 提高安全性能。另外, 方型层叠式结构增加了散热面积, 有利于提高电池的高倍率放电特性。

请参考图 3, 该夹紧具 2 为上下端开口的盒式结构, 用于夹紧上述层叠式极芯 1; 该夹紧具 2 由不锈钢板或铜板或铝板材材质制成, 外侧壁打有凹印痕, 通过单侧边螺钉紧固方式夹紧极芯。这样不仅能有效地防止极芯的窜动, 避免正负极片在电池跌落、振荡过程中发生形变而造成电池内部短路, 而且盒式单边紧固的方式有效地节省了电池的內部有效空间, 为电池的大容量提供便利。与此同时, 夹紧具两侧均有突出部位 12, 在电池装配中 (请参考图 4), 上下两电池盖板 8, 8' 与电池壳 3 焊接的同时, 两端的突出部位 12 顶在电池盖板 8, 8' 的两侧, 使整个极芯体不能上下窜动, 同时夹紧具外壁与电池壳内壁紧密配合从而形成一具有牢固极芯的电池体。

连接片 4, 4' 是由多层金属箔重叠而成的软性连接片, 在导电性能及柔韧性上均优于常用的其他方式。这样结构的电池在震动较大的环境下使用时, 电池集电结构各部位受力得到进一步分散。连接片连接点处几乎不受力的作用, 不易脱落, 极大地提高了电池的安全性能。

在本发明中, 层叠式锂离子二次电池两端的正、负电极集流体分别通过夹片 6, 6' 沿极片重叠方向夹紧在连接块 5, 5' 的侧壁上, 并以焊接加螺钉紧固或焊接加铆钉铆合的方式连接为一体, 从而形成集电结构。连接块 5, 5' 为铝或铜材质的 T 型结构, 该种连接块的受力面决定了其不受正、负极集流体强度的影响, 而且工艺简单, 既充分地保证了充放电过程中电流的均匀分布, 又有效地消除了接触电阻的

影响,使电池内阻大大降低。

本发明层叠式锂离子二次电池的正极片的制备过程:将 PVDF 溶解在 NMP 中,将 LiCoO_2 和乙炔黑加入该溶液中,充分混合制成浆料,其组成为 LiCoO_2 : 乙炔黑: PVDF = 92: 4: 4。将该浆料均匀地涂布在 $20\mu\text{m}$ 的铝箔两侧,于 120°C 下干燥 3 小时。压延后得到大小为 $220\times 120\text{mm}^2$,厚度为 $160\mu\text{m}$ 的正极片。再将正极片端缘的敷料层刮去,露出宽 20 mm 的铝箔。

本发明层叠式锂离子二次电池的负极片的制备过程:将 PVDF 溶解在 NMP 中,将人造石墨加入该溶液中,充分混合制成浆料,其组成为人造石墨: PVDF = 95: 5。再将该浆料均匀地涂布在 $20\mu\text{m}$ 的铜箔两侧,于 120°C 下干燥 3 小时。压延后得到大小为 $220\times 120\text{mm}^2$,厚度为 $160\mu\text{m}$ 的负极片。再将此负极片端缘的敷料层刮去,露出宽 20 mm 的铜箔。

本发明层叠式锂离子二次电池的组装方法是将上述的正、负极片分别装入以 $40\mu\text{m}$ 厚的微孔性聚丙烯材料制成的袋式隔膜袋中,层叠放置整齐并由夹紧具 2 夹紧制成电池极芯体。此时极芯体两端分别露出铝箔和铜箔的正、负电极集流体,沿极片重叠方向分别对电池的正、负电极集流体用螺钉及夹片紧固于上下连接块上以形成正、负两极的集电结构。将电池极芯体套进电池壳,两端分别装配电池连接片 4, 4'、隔圈 7, 7'、盖板 8, 8' 等配件后把电池盖板焊接在电池壳端口。极芯体外壁与电池壳内壁紧密配合,极芯体上夹紧具两端的突出部位顶在电池盖板两侧。当装配好电池后,将 LiPF_6 按 $1\text{mol}/\text{dm}^3$ 的浓度溶解在 $\text{EC}/\text{DEC} = 1: 1$ 的混合溶剂中所形成的电解液注入电池壳中,密封,制成 100Ah 方型层叠式锂离子动力电池。

电 池 特 性 测 试

【放电性能】

将按上述方法制成的方型锂离子动力电池以 20A 的恒定电流充电至 4.1V,在电压升至 4.1V 后以恒定电压充电,截至电流 0.5A;再以 20A 的恒定电流放电,截至电压 3.0V。测量初始容量和电池内阻。

【负荷特性】

将按上述方法制成的方型锂离子二次电池以 20A 的恒定电流充电

至 4.1V，在电压升至 4.1V 后以恒定电压充电，截至电流 0.5A；再以 100A 的恒定电流放电，截至电压 3.0V。测定在高负荷条件下的容量维持率和放电时温度上升的幅度。

【安全特性】

跌落测试：将按上述方法制成的方型锂离子动力电池以 20A 的恒定电流充电至 4.1V，在电压升至 4.1V 后以恒定电压充电，截至电流 0.5A；测量跌落前电池的内阻和电压；然后将电池以其中一个面水平地从高度为 1m 的跌落平台自由跌落至混凝土地面上，每六个面分别向下水平自由跌落一次为 1 个循环，每跌落一个循环后分别测量电池的内阻和电压，同时在跌落过程中仔细观察电池有无漏液、发热、冒烟及爆炸等现象发生；先后共跌落 3 个循环。

以上试验的结果如表 1 所示。

表 1

	结构类型	初始放电容量 (Ah)	电池内阻 (mΩ)	100A/20A 放电容量维持率 (%)	100A 放电时温升 (°C)	跌落前后电池内阻、电压有无变化	跌落前后电池有无漏液、发热冒烟、爆炸
实施例一	方型层叠	102	2.3	93.2	1.5	无	无

【实施例 2】

附图符号说明

- 14 极片
- 15 集流体
- 16 区域 A
- 17 耐高温胶布层

下面将对本发明层叠式锂离子二次电池进行详细地说明。

如图 5 所示，极片 14 中设有集流体 15，集流体 15 中设有区域 A，记为 16，区域 A 为集流体 15 中电阻较大的区域。

分析认为，电池内部短路首先在内部的一个或几个点上发生，对

于层叠式电池，表现为某一片极片上电流剧升，若此时该片上集流体中有电阻较大的区域，则可以阻止该片上电流的升高，从而可以防止其它极片上电流的升高，提高了电池的安全性能；所以当电池发生短路后，该电池可以直接继续使用，而电池容量不会发生太大变化。

区域 A 为集流体 15 中电阻较大的区域，其实现方式可以有多种，例如，减少该处集流体的横截面积：在集流体中开槽，在集流体中冲孔等。

集流体 15 上覆盖耐高温胶布层 17，可以防止该集流体中热量的散失，同时防止相邻极片中集流体温度的升高，从而大大提高电池的安全性能；覆盖耐高温胶布层 17 还可以提高集流体 15 的强度。

可以在区域 A 涂布化学物质涂层，当电池内部发生短路时，电池内部温度迅速升高，在达到一定温度时，该涂层与区域 A 的集流体发生化学反应，反应产物的电阻远大于该处集流体的电阻，由于电流的剧升，使该处集流体迅速熔断，或者由于电阻的增大而降低电流，从而达到提高电池安全性的目的。

化学物质涂层的化学成分可以为氧化剂，也可以为在高温下可与集流体发生化学反应的试剂，但该试剂不能妨碍正常的电极反应，不能对该电池产生任何不良影响，该涂层可以为 MnO_2 、 Co_2O_3 、 Co_3O_4 和 LiCO_3 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 、 NiNO_2 、 Cr_2O_3 、 Li_2MnO_4 、 LiCrO_4 、 Li_2FeO_4 、 Fe_3O_4 、 $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 LiNO_3 、苯酚、乙二酸锂、苯醌、乙二酮、邻苯二甲酸酐、氧化吡啶、8-羟基喹啉、六次甲基四胺、苯胺、邻硝基苯胺、对硝基苯胺、对硝基苯酚其中一种。

集流体中的设有一段 PTC 区域 B，PTC 将极芯中正、负电极对同极极片的集流体相连接。

当层叠式锂离子二次电池内部短路时，内部温度剧升，高温度致区域 B 电阻倍增而降低电流；或者高温度致区域 B 熔断，从而切断该极片与其它正、负电极对同极极片间的连接，温度降低后，断开的极耳可自动恢复连接。温度降低后，集流体可继续工作。这样就降低了电池漏液、起火、爆炸等的可能性，提高了电池的安全性能。

下面将针对本发明给出比较详细的例子。

首先以层叠式锂离子二次电池的正极片为例进行测试。

【实施例 3】

本发明层叠式锂离子二次电池的正极片的制备过程: 将 PVDF 溶解在 NMP 中, 将 LiCoO_2 和乙炔黑加入该溶液中, 充分混合制成浆料, 其组成为 LiCoO_2 : 乙炔黑: PVDF = 92: 4: 4。将该浆料均匀地涂布在 $20\mu\text{m}$ 的铝箔两侧, 于 120°C 下干燥 3 小时。压延、刮去正极片端缘的敷料层并冲裁后得到基本尺寸为 $29\text{mm} \times 40\text{mm} \times 0.15\text{mm}$ 的正极片, 集流体宽度为 4 mm。

在靠近集流体中心处冲孔, 直径为 $\phi 1.0$, 数量为 3 个, 在集流体上覆盖耐高温胶布, 耐高温胶布至少覆盖住冲孔。

【实施例 4】

除了在集流体中冲孔个数为 2 个以外, 其余同实施例 3。

【实施例 5】

除了在集流体中冲孔个数为 1 个以外, 其余同实施例 3。

【实施例 6】

除了在集流体中涂布 0.1 mm 厚的 MnO_2 以外, 其余同实施例 3。

【实施例 7】

除了在集流体中涂布 0.1 mm 厚的 Co_2O_3 以外, 其余同实施例 3。

【实施例 8】

除了在集流体中涂布 0.1 mm 厚的 LiCO_3 以外, 其余同实施例 3。

【比较例 1】

除了集流体不冲孔和不覆盖耐高温胶布以外, 其余同实施例 3。

【性能测试】

采用 3.6V 的恒定电压, 对集流体的熔断电流和熔断时间进行测试。结果如表 2 所示。

表 2

	化学物质 涂层	集流体有效宽度 (mm)	熔断电流 (A)	熔断时间 (S)
实施例 3	无	1.0	2.8	1.8
实施例 4	无	2.0	6.5	2.0
实施例 5	无	3.0	10.0	1.3
实施例 6	MnO ₂	1.0	1.3	1.9
实施例 7	Co ₂ O ₃	1.0	1.8	2.2
实施例 8	LiCO ₃	1.0	2.1	2.5
比较例 1	无	4.0	12.0	1.5

对于具有 20 层该正极片的容量为 1600mAh 的层叠式锂离子二次电池，当短路电流达到该极片容量 15C 以上时，集流体熔断，可阻止电流和内压的升高，使电池的安全性能得到提高，同时可避免电池的报废。

下面将极片做成电池后再进行性能测试。

【实施例 9】

本发明层叠式锂离子二次电池的正极片的制备过程同实施例 3；

本发明层叠式锂离子二次电池的负极片的制备过程：将 PVDF 溶解在 NMP 中，将人造石墨加入该溶液中，充分混合制成浆料，其组成为人造石墨：PVDF = 95：5。再将该浆料均匀地涂布在 20μm 的铜箔两侧，于 120℃ 下干燥 3 小时。压延、刮去负极片端缘的敷料层并冲裁后得到基本尺寸为 30mm × 42mm × 0.15mm 的负极片，集流体宽度为 4 mm。

本发明层叠式锂离子二次电池的组装方法是将按照常规的层叠式锂离子二次电池的组装方式将正极片、隔膜、负极片依次重叠组装而成，其中，正极片 25 片，负极片 26 片；当装配好电池后，将 LiPF₆ 按 1mol/dm³ 的浓度溶解在 EC/DEC = 1：1 的混合溶剂中所形成的电解液注入电池壳中，密封，制成 1600mAh 方型层叠式锂离子二次电池。

【实施例 10】

正极片的制备过程同实施例 4；其余同实施例 9。

【实施例 11】

正极片的制备过程同实施例 5；其余同实施例 9。

【实施例 12】

正极片的制备过程同实施例 6；其余同实施例 9。

【实施例 13】

正极片的制备过程同实施例 7；其余同实施例 9。

【实施例 14】

正极片的制备过程同实施例 8；其余同实施例 9。

【比较例 2】

正极片的制备过程同比较例 1；其余同实施例 9。

【性能测试】

外部短路测试：将电池充电至 4.2V，截止电流 50mA，再以电阻为 $5\text{m}\Omega$ 的导线将电池正负极短接，记录电池表面温度，观察电池有无漏液、起火、爆炸等现象发生。

以上试验的结果如表 3 所示。

表 3

	化学物质 涂层	集流体有效宽度 (mm)	电池表面最高 温度 ($^{\circ}\text{C}$)	有无漏液、 起火、爆炸
实施例 9	无	1.0	79	无
实施例 10	无	2.0	87	无
实施例 11	无	3.0	98	无
实施例 12	MnO_2	1.0	63	无
实施例 13	Co_2O_3	1.0	68	无
实施例 14	LiCO_3	1.0	72	无
比较例 2	无	4.0	110	无

通过以上实施例和比较例可以看出，对电池集流体采取一定措施，

使集流体中存在电阻较大区域,可以在电池内部发生短路时有效控制电池温度和内压的升高,降低电池出现漏液、起火、爆炸的可能性,降低电池的报废率,提高电池的安全性能。本发明层叠式锂离子二次电池可应用于电动汽车、笔记本电脑、手机、电动工具等领域。

说明书附图

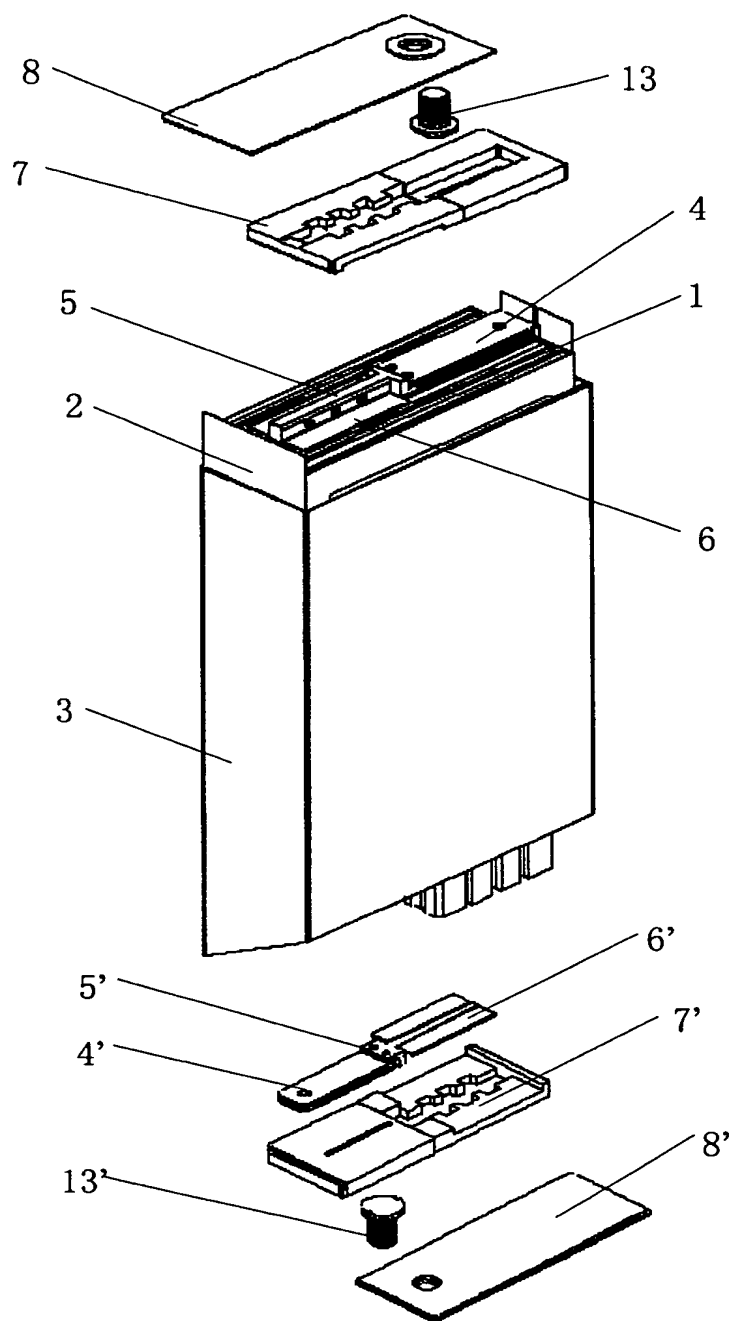


图 1

说明书附图

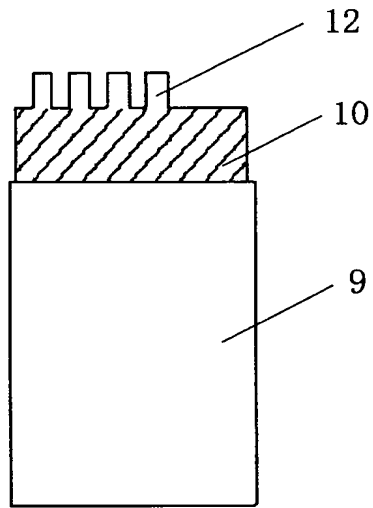


图 2

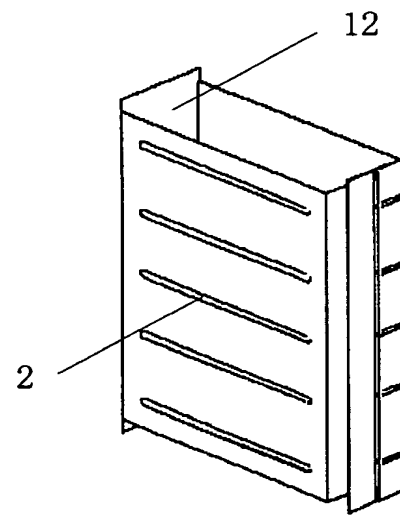


图 3

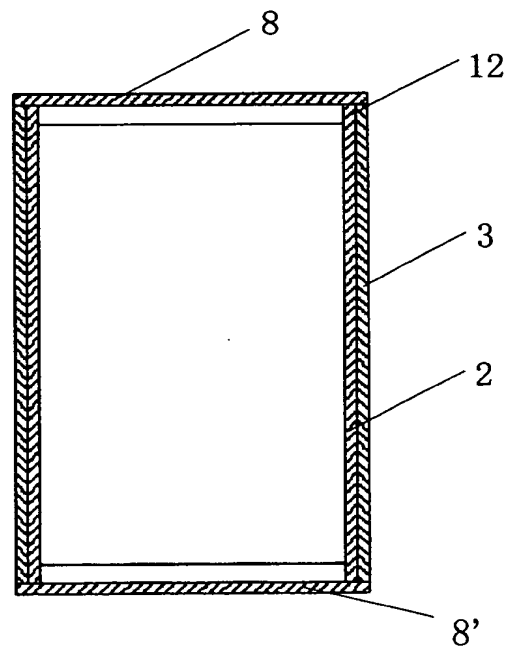


图 4

说明书附图

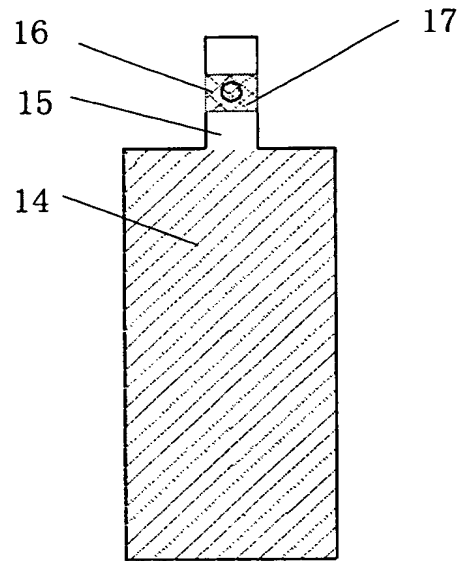


图 5